

⑥

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 01 b, 25/34

C 05 b, 9/00

DEUTSCHES PATENTAMT



⑦

Deutsche Kl.:

12 i, 25/34

16 a, 9/00

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1924 284

Aktenzeichen: P 19 24 284.3

Anmeldetag: 13. Mai 1969

Offenlegungstag: 19. November 1970

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Natrium- und Kaliummagnesiumphosphat

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Müller, Dr. Frank, 8091 Evenhausen

Vertreter: —

㉓

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 924 284

© 11. 70. 009 847/1720

4/90

BEST AVAILABLE COPY

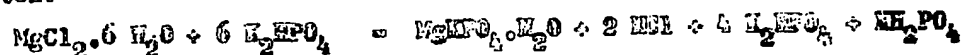
Dr. Frank Müller

8091 Evenhausen
bei Wasserburg am InnVerfahren zur Herstellung von
Natrium- und Kalium-magnesiumphosphat.

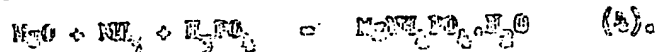
Für die Herstellung von Magnesiumnatriumphosphat wird in der Literatur die Reaktion



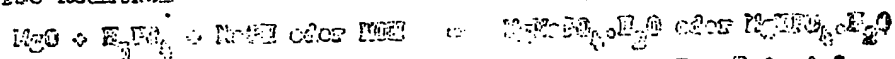
in einem diskontinuierlichen Verfahren beschrieben (1).

MgKPO₃·H₂O wird hergestellt, indem 1 Mol MgSO₄·7 H₂O mit 2 Mol K₂HPO₄ und 2 Mol KOH nachumgesetzt wird (2). Nach einem weiteren Verfahren (3) wird ein noch größerer Überschuß K₂PO₄ benötigt, um nach 3 Tagen MgKPO₃·H₂O zu erhalten:MgNH₄PO₃·H₂O kann man nicht nur nach

herstellen, sondern auch nach

Diese Reaktion wird in wässriger Lösung durchgeführt, wobei einem Reaktor kontinuierlich MgO, H₃PO₄ und NH₃ in molaren Verhältnissen von 1 : 1 : 1,15 : 2 : 1,03 zugeführt werden.

Die selbe Reaktion



in wässriger Lösung ist nicht durchführbar, wie aus den Folienblättern 1 und 2 ersichtlich.

Beispiel 1.

In 1 l Wasser werden 180 g NaOH (3 Mol) und 236 g H₃PO₄ 85 % (2 Mol) gelöst. Die Lösung wird am Boden erhitzt und es kommt zum Rühren 4 g MgO (0,2 Mol) hinzu. Nach 3 Stunden werden ferner weitere 37 g MgO (0,21 Mol) zugegeben. Die Lösung wird 5 Stunden bei 80 - 90°C gerührt und anschließend filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen beträgt die Ausbeute 134 g Produkt, mit einem Na-Gehalt von 7,1 %. Theoretisch sollten entstehen 160 g Produkt mit 13,5 % Na.

1924284/1520

BAD ORIGINAL

Beispiel 2.

In 1 l Wasser werden 230 g H_3PO_4 85 %ig (2 Mol) und 226 g KOH (4 Mol) gelöst. Die Lösung wird unter Rühren zum Sieden erhitzt und es werden 4 g MgO zugegeben (0,1 Mol). Nach 3 Stunden werden innerhalb von 2 Stunden weitere 37 g MgO (0,91 Mol) zugesetzt und es wird anschließend 7 Stunden unter Rühren auf 80 - 90°C gehalten. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen fällt das Produkt in einer Ausbeute von 136 g an. Es enthält 13,8 % K. Theoretisch hätten 176 g $MgKPO_4 \cdot H_2O$ mit 32,1 % K entstehen müssen.

Überraschend war, daß MgO , H_3PO_4 und NaOH oder KOH aber sehr wohl miteinander reagieren, wenn die Reaktion mit möglichst wenig Wasser in einem Knetor durchgeführt wird. Dem Knetor kann die Phosphorsäure und die Kaliumlösung allmählich zugeführt werden und das Magnesiumoxyd fest. Insofern kann auch Mg_2SiO_4 verwendet werden. Die Konzentration der H_3PO_4 spielt nur insofern eine Rolle, als möglichst wenig Wasser verwendet werden sollte, aber doch so viel, daß der Reaktionsbrei gut über den Knetor in einer möglichst schnellen und gleichmäßigen Homogenisierung der Masse verlaufen kann. Je nach Verhältnissen kann das Endprodukt auch als Schmelze mit einer Konzentration von 85 - 95 % vorverarbeitet werden, um dann in wässriger Phosphorsäure in hoher Konzentration weiter zu verarbeiten. Es ist zu beachten, daß für diese Reaktion schon ein sehr hoher pH-Wert von 12 bis 13 erforderlich ist.

Beispiel 3.

In 1 l Wasser werden 52 g Mg_2SiO_4 (0,5 Mol) gelöst. Die Lösung wird unter Rühren auf 80°C erhitzt und es werden 40,5 g MgO zugegeben. Nach 3 Stunden wird die Masse der Phosphorsäure einer sehr heißen Lösung von 100°C zugegeben, bis der Endbrei mit einer Konzentration von 85 % erreicht ist. Ausbeute: 165 g.

zusammengesetztes Produkt

	Prozent	Prozent
Mg	14,8 %	17,8 %
K	13,6 %	13,5 %
P	12,2 %	12,2 %
H_2O	15,8 %	13,3 %

Das Produkt wurde mit 1 l Wasser eine Stunde ausgekocht, abgelaugt und getrocknet. Ausbeute: 148 g.

000067/1720

BAD ORIGINAL

Analyse:

	berechnet	%	gefunden
Na	13,6		11,8
H ₂ O	15,9		22,8 -

Beispiel 4:

In einem 10 Liter Horizontalknetter werden 4 kg H₃PO₄ 50 %ig mit 1,6 kg NaOH 50 %ig gemischt. Bei 85°C werden 800 g MgO eingeknetet. Der Knetendeckel ist geöffnet, sodaß das Wasser verdampfen kann. Nach einer Stunde nimmt der Brei eine krümelige Konsistenz an. Er wird auf Blechen bei 120°C getrocknet. Ausbeute: 3,35 kg. Das Produkt wird in 10 l Wasser suspendiert, nach einer Stunde abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 3,00 kg.

Analyse: Na 22,1 %

H₂O 13,7 %

Reinheit: 89 %

Genauso läßt sich die Reaktion mit KOH durchführen.

Beispiel 5:

4 kg H₃PO₄ 50 %ig werden in einem 10 Liter V₂A-Knetter mit 2,24 kg KOH 50 %ig vermischt. Anschließend werden bei 80 - 90°C 0,8 kg MgO eingeknetet. Es entsteht ein dünnflüssiger, gut knetbarer Brei, der nach 20 Minuten zu einer kristallinen krümeligen Masse erstarrt. Nach dem Trocknen bei 120° beträgt die Ausbeute 3,46 kg. Der K-Gehalt liegt bei 22,1 % 100 %. Das Produkt wird eine Stunde in 10 l Wasser bei 80° digeriert, filtriert und wieder getrocknet. Ausbeute: 3,18 kg.

Analyse: K 18,5 % - 84 %

H₂O 7,4 %

Dieses Verfahren läßt sich sowohl für MgNaPO₄·1,5 H₂O als auch für MgKPO₄·H₂O kontinuierlich gestalten.

Beispiel 6:

Einer beheizbaren Schnecke von 3 l Inhalt werden pro Stunde 8 kg einer 30 %igen NaH₂PO₄-Lösung zugeführt. Die NaH₂PO₄-Lösung wird in einem vorgeschalteten Gefäß durch Vermischen der nötigen Mengen H₃PO₄ und NaOH hergestellt, z.B.: 4 kg H₃PO₄ 50 %ig und 4 kg NaOH 20 %ig, oder 1,6 kg NaOH 50 %ig und 6,4 kg H₃PO₄ 31 %ig. Gleichzeitig werden der

009847/1720

Schnecke 0,8 kg MgO trocken pro Stunde zugeführt. Der Reaktionsbrei wird auf 80 - 95°C gehalten. Der Schnechenauslauf mündet in ein Trocknenrohr, in dem das Gut bei 140 - 150°C getrocknet wird. Nach 6 Stunden waren 22 kg Produkt angefallen mit folgender Analyse:

Mg 13,6 %
Na 13,0 %
P 17,8 %
H₂O 16,5 %

Eine Probe wurde in der 8 fachen Menge Wasser digeriert, danach abgesaugt und getrocknet. Der Na-Gehalt lag bei 11,7 %, d.h. 86 % des Na waren wasserunlöslich.

Das Produkt kann schon in der Reaktionsschnecke granuliert werden. Wenn man nach dem Trocknen sieht, fällt so ein Produkt mit einheitlicher Korngröße an. Der Siebabfall kann der Reaktionsschnecke wieder zugeführt werden.

Mit KOH anstelle von NaOH wird ein Produkt folgender Analyse erhalten:

Mg 13,0 %
K 21,7 %
P 17,2 %
H₂O 12,0 %

Eine mit der 8 fachen Menge Wasser digerierte Probe hatte nach dem Trocknen einen K-Gehalt von 18,3 %; es waren 83 % des K wasserunlöslich.

Eine Apparatur für die kontinuierliche Fertigung ist aus beiliegender Zeichnung zu ersehen: In Tank 1 befindet sich wässrige Phosphorsäure, in Tank 2 eine MOH-Lösung (M = Na oder K). Die Lösungen werden in Behälter 4 gemischt und laufen von 4 in Reaktionsschnecke 3. Gleichzeitig wird 5 aus dem Silo 3 festes MgO zugeführt. Die Reaktionsmasse läuft aus der Schnecke 3 in den Drehofentrockner 6 und von dort entweder in die Mühle 7 oder auf das Klassiersieb 8. Das Endprodukt wird in Silo 10 gesammelt. Das Über- und Unterkorn von Sieb 8 wird über den Behälter 9 wieder der Schnecke 3 zugeführt.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Magnesium-Alkali-Phosphate sind ideale Vorratsdinger. Magnesiumnatriumphosphat ist darüber hinaus als solches oder im Gemisch mit anderen physiologisch wertvollen Salzen als Mineralfuttermittel geeignet.

009847/1720

BEST AVAILABLE COPY

BAD ORIGINAL

Ansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung von Magnesiumnatriumphosphat oder Magnesiumkaliumphosphat mit mindestens 80 % Wasserunlöslichkeit, dadurch gekennzeichnet, daß MgO , H_3PO_4 und MOH bzw. M_2CO_3 ($M = Na$ oder K) in wenig Wasser im Verhältnis 1 : 1 : 1 bzw. 0,5 miteinander in einem Schneckenreaktor reagieren.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß in dem Schneckenreaktor gleichzeitig granuliert wird.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung kontinuierlich gestaltet wird, indem dem Schneckenreaktor ein Mischgefäß für die Herstellung einer Mg_2PO_4 -Lösung ($M = Na$ oder K) vorgeschaltet und ein Trockner, eine Mühle und/oder ein Sieb nachgeschaltet werden.
- 4) Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3 dadurch gekennzeichnet, daß das Über- und Unterkorn vom Sieb wieder der Reaktionsmischmasse zugeführt wird.
- 5) Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 und 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentrationen der Phosphorsäure von 25 - 85 % und die der MOH ($M = Na$ oder K) von 20 - 80 % schwanken, so daß dem Reaktor eine 30 - 50 %ige, vorzugsweise eine 35 %ige Mg_2PO_4 -Lösung zugeführt wird.
- 6) Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 und 5 dadurch gekennzeichnet, daß das anfallende Reaktionsprodukt nach dem Trocknen mindestens 80 % wasserunlösliches Na oder K enthält, und dadurch besonders geeignet für die Verwendung als Düngemittel wird.

000007/1720

BEST AVAILABLE COPY

BAD ORIGINAL

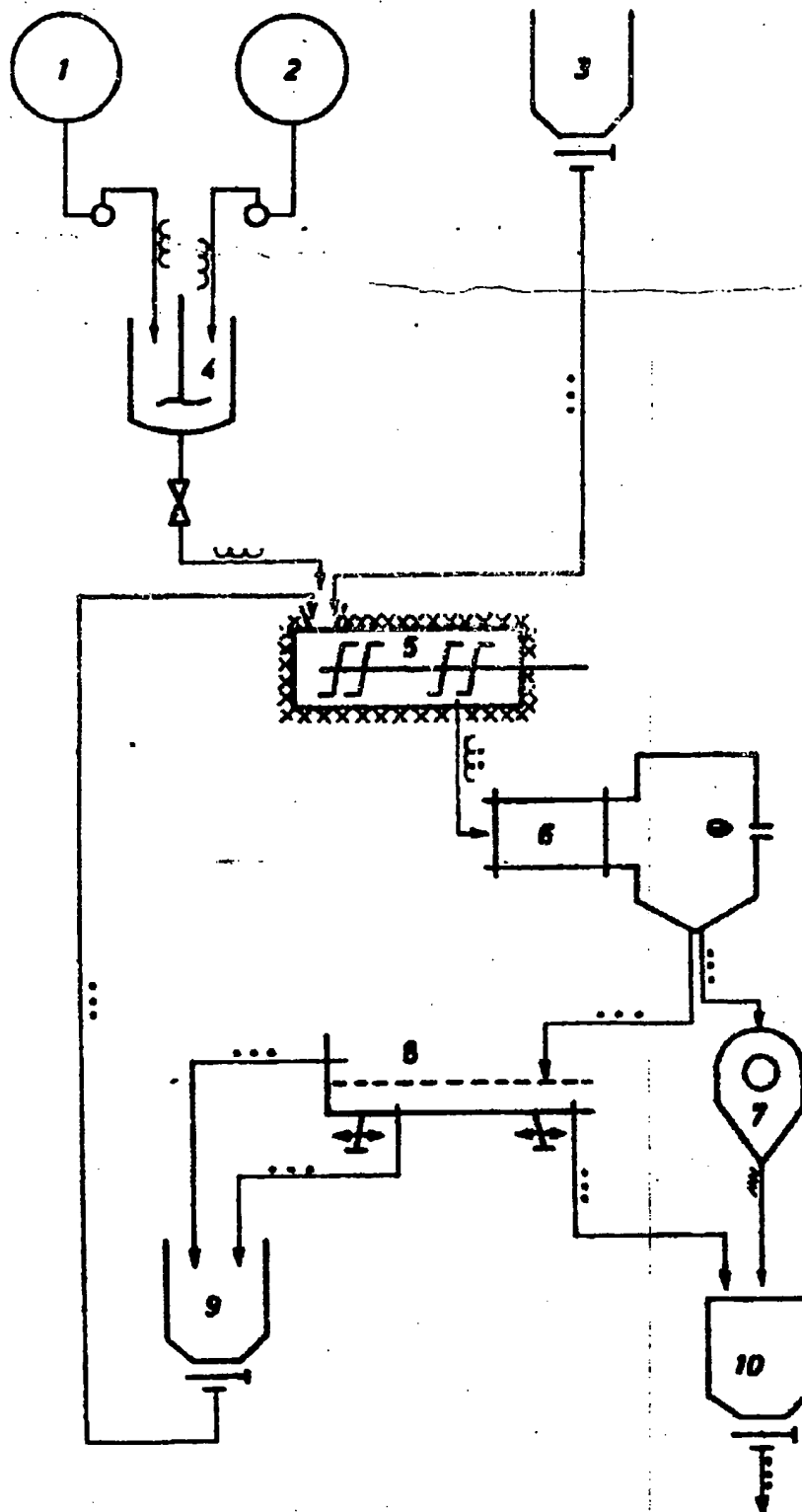
Literaturverzeichnis.

- 1) Gmelin, 8. Aufl. 1939, Mg Teil B, System No. 27, Seite 544
- 2) Gmelin, 8. Aufl. 1939, Mg Teil B, System No. 27, Seite 565
- 3) H. Bassett und W.L. Bedwell, J.chem.Soc. (London) 1933, 245
- 4) M.L. Salatsky u.a., U.S.Pat. 3 126 254, 24. 8. 1960
 Brit.Pat. 941 983, 16. 1. 1963
 Brit.Pat. 1052 773, 26. 2. 1966

BEST AVAILABLE COPY

BAD ORIGINAL

7



009847/1720